

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040049946 A

(43)Date of publication of application:
14.06.2004

(21)Application number: 1020020076925

(22)Date of filing: 05.12.2002

(71)Applicant: LG CHEM. LTD.

(72)Inventor: JUN, SEONG HO
KIM, HEON
KIM, WON GUK
LEE, JEONG MIN
LIM, TAE SEON
YOON, SEONG CHEOL

(51)Int. Cl C08F 4 /06

(54) PROCESS FOR POLYMERIZING CYCLIC OLEFIN CONTAINING POLAR FUNCTIONAL GROUP

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a process for producing a cyclic olefin polymer containing a polar functional group in a high yield and a high molecular weight, which has low dielectric constant, low hygroscopicity, high glass transition temperature and is excellent in heat stability, oxidative stability, and chemical stability. CONSTITUTION: The cyclic olefin polymer contains the polar functional group having a molecular weight of at least 100,000 and is produced by addition-polymerizing a monomer containing a norbornene monomer containing the polar functional group in the presence of a catalyst system at 80-130deg.C, wherein the catalyst system contains a 10 group transition metal compound as a catalyst represented by the formula 1 or 2, an organic compound containing a 15 group element as a first cocatalyst, and a salt giving an anion containing a 13 group element as a second cocatalyst. In the formula, M is the 10 group metal, n is 1 or 2, R1 and R2 are independently hydrogen, C1-C20 linear or branched alkyl, alkenyl, or vinyl, hydrocarbon substituted or unsubstituted C5-C12

cycloalkyl, hydrocarbon substituted or unsubstituted C6-C40 aryl, C6-C40 aryl containing a hetero element, and etc, and R3 is hydrogen, halogen, C1-C20 linear or branched alkyl, allyl, alkenyl, or vinyl, hydrocarbon substituted or unsubstituted C5-C12 cycloalkyl, and etc.

copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20021205)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20050222)

Patent registration number (1004779430000)

Date of registration (20050310)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C08F 4/06

(11) 공개번호 10-2004-0049946
(43) 공개일자 2004년06월14일

(21) 출원번호 10-2002-0076925
(22) 출원일자 2002년12월05일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 윤성철
대전광역시유성구전민동청구나래아파트106동1103호

전성호
대전광역시유성구도룡동LG사택8동505호

김원국
경기도수원시권선구당수동인정아파트101동103호

임태선
대전광역시유성구도룡동LG화학사택3동410호

김현
대전광역시유성구도룡동LG화학사택2동308호

이정민
대전광역시유성구도룡동LG화학사택7동204호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합 방법

요약

본 발명은 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체를 포함하는 단량체를 i) 촉매로, 10 족의 전이금속 화합물; ii) 제1의 조촉매로, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물; 및 iii) 제2의 조촉매로, 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시키면서 80 내지 130 ℃의 중합 온도에서 부가 중합하여 고수율과 고분자량으로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

대표도

도 1

색인어

극성 작용기, 노보넨, 고리형 올레핀 단량체, 전이금속 화합물, 부가 중합, 중합 온도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 11~14 와 비교예 1~6을 중합 온도에 따른 중합 수율과 분자량(Mw)을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

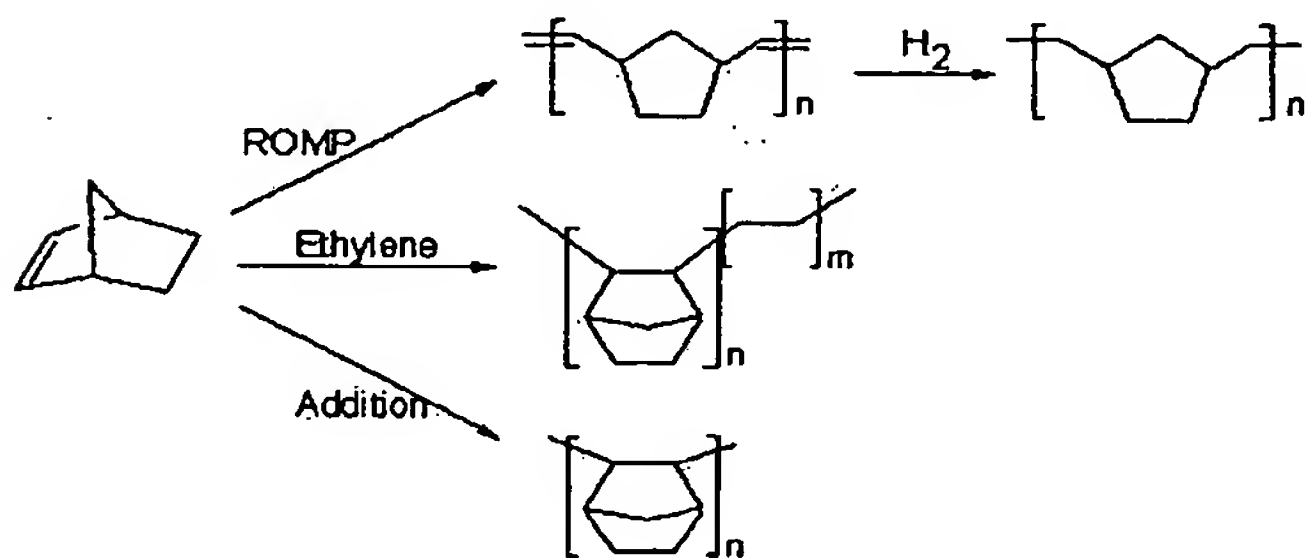
본 발명은 고리형 올레핀의 중합 방법에 관한 것으로, 특히 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합체를 고수율, 및 고분자량으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

지금까지 정보 전자 산업 분야에서는 실리콘 산화물이나 실리콘 나이트라이드 같은 무기물이 주로 사용되어 왔는데 크기가 작고 효율이 높은 소자에 대한 필요가 증대됨에 따라 고기능성 신소재에 대한 필요가 증대되고 있다. 이러한 고기능 특성 요건 때문에 유전상수와 흡습성이 낮고, 금속 부착성, 강도, 열안정성 및 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도($T_g > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 가지는 중합체에 대한 관심이 높아지고 있다.

이러한 중합체는 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 편광판 보호필름, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 인쇄 회로기판(printed circuit board), 전자소재의 봉지재나 평판 디스플레이(flat panel display) 등의 광학용을 위한 재료로 사용되어질 수 있다. 고리형 올레핀 중합체는 노보넨과 같은 고리형 단량체로 이루어진 중합체로서 기존 올레핀계 중합체에 비해 투명성, 내열성, 내약품성이 우수하고 복굴절율과 수분흡수율이 매우 낮아 CD, DVD, POF(Plastic Optical Fiber)와 같은 광학소재, 축전(Capacitor) 필름, 저유전체와 같은 정보전자소재, 저흡수성 주사기, 블리스터 팩키징(Blister Packaging) 등과 같은 의료용 소재에 다양하게 응용될 수 있다.

이와 관련한 고리형 올레핀 중합기술은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 ROMP(Ring Opening Metathesis Polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합, 및 균일 중합 등을 들 수 있고, 메탈로센 화합물, Ni, Pd-화합물과 같은 전이 금속 촉매를 사용하고 있다. 이러한 촉매들은 중심금속, 리간드, 촉매조성 변화를 통하여 서로 다른 중합 특성 및 고분자 구조를 보인다.

[반응식 1]



상기 ROMP에 의해 제조되는 중합체는 모노머 반복 단위당 한 개의 이중결합을 포함하고 있기 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지며, 주로 열경화성 수지로 사용된다. 이와 같이 제조되는 열경화성 수지는 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 테니(Tenny) 등에 의해 미국특허 제5,011,730호에 개시되어 있다.

그러나 상기에서 설명한 바와 같이 열적 안정성 및 산화 안정성 그리고 낮은 유리전이온도의 문제가 있다. ROMP-수지의 물성을 극복하기 위해 ROMP-중합체를 Pd 혹은 Raney-Ni 과 같은 촉매에 의해 수첨 반응시켜 안정한 주쇄를 만들려는 시도가 있었다. 그러나 수첨된 중합체도 또한 산화 안정성은 증대되나 열안정성이 감소되는 문제점을 나타낸다. 이외에도 제조 단계의 증가에 의해 비롯된 비용의 증가는 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

상기 에틸렌과의 노보넨의 공중합체는 최초로 로나(Leuna)사에 의해 티탄늄계의 지글러-나타 촉매를 이용하여 제조

되었으나 잔류 불순물로 인하여 생성된 공 중합체가 투명하지 않았으며 또한 Tg가 140 ℃이하로 제한되었다(Koinze r, P. et al., 독일 특허 제109,224호). 균일계 바나듐 촉매를 사용하여 아펠(Apel)이라는 제품이 얻어졌으나, 이 방법 은 촉매의 활성도가 낮고 올리고머의 양이 많이 생기는 문제점이 있다. 지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 중합체가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 올레핀 단량체의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점(Tg < 200℃)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며 용매나 할로젠화 탄화수소용매에 대한 내 화학성이 낮은 단점이 있다.

상기 고리형 올레핀 단량체의 부가(addition) 중합은 게이로드 등이 $[Pd(C_6H_5CN)Cl_2]_2$ 촉매를 사용한 노보넨 중합을 보고하였다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 지르코늄계의 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리노보넨은 결정성이 매우 높고 일반적인 유기 용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지 않고 열분해가 된다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Cat al. 1990,56,425). 반면에 상기에서 제안한 Pd-금속 촉매를 사용하여 얻은 폴리노보넨은 테트라클로로에틸렌(Tetra chloroethylene), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 디클로로벤젠(Dichlorobenzene)과 같은 유기용매에 녹으며 분자량 은 100,000 이상이고, Tg는 300 ℃ 이상이다.

일반적으로 고분자가 정보 전자 소재 용도로 사용되기 위해서는 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 나이트라이드, 알루미늄, 구리, 알루미늄, 금, 은, 백금, 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 크로뮴 등과 같은 금속 표면에 대한 접착성이 요구된다. 폴리이미드와 BCB 등의 경우 금속 부착성을 증대시키기 위하여 다음과 같은 방법이 도입되었다(미국특허 제4,831,172 호).

기질(Substrate)을 아미노-프로필트리에톡시실란(amino-propyltriethoxysilane)이나 트리에톡시비닐실란(triethox yvinylsilane) 등과 같은 유기실리콘 커플링제로 처리한 후 고분자나 고분자 전구체와 반응시킨다. 이때 기질(subsra te)에 매달린 아미노 그룹이나 비닐기가 고분자나 고분자 전구체의 치환기와 반응하여 기질(substrate)과 고분자를 잇는 다리그룹이 된다. 그러나 이러한 방법은 다중 단계 공정이며 커플링제가 필요한 단점이 있다.

금속 부착성 및 여러 가지 전기적, 광학적 물성을 도입하고자 노보넨 단량체에 작용기를 도입함으로써 노보넨 중합체 의 화학적 물리적 특성을 조절할 수 있다. 그러나 극성 작용기를 포함하는 노보넨 단량체를 중합하는 경우 극성 작용 기가 활성 촉매종과 반응하여 촉매의 독으로 작용하기 때문에 중합 반응이 진행되기 어렵고 진행되더라도 중합체의 분자량이 낮은 단점을 보인다 (미국특허 제3,330,815호).

최근에 이러한 문제를 극복하고자 여러 가지 방법이 도입되었다. 첫 번째 방법으로 극성 작용기가 촉매 활성종과 반 응하는 것을 막기 위해서 극성 작용기가 도입된 노보넨 단량체를 실레인, 알킬알루미늄, 또는 보레인으로 전처리해서 중합 한다(Fink, G. et al. Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 881). 그러나 이 방법은 노보넨 단량체를 중합체 주 사슬 (Polymer chain)에 도입하는 데 제한이 있고 중합 활성이 낮다. 더욱이 도입된 실레인, 알루미늄, 보레인을 다시 제거해야하는 후처리 과정이 필요하다.

두 번째 방법으로 극성 작용기를 포함하는 단량체를 체인 이동제(chain termination agent)로서 중합체의 말단부분 에 도입하는 방법도 제시되었다(미국특허 제5,179,171호). 그러나 이 경우 중합체가 열적으로 불안정하고 물리적, 화 학적 특성 및 금속 부착성이 크게 나이지 않은 결과를 보였다.

이러한 극성 작용기 도입과 관련하여 에스테르기, 아세틸기, 또는 실릴기를 포함하는 노보넨 단량체의 중합방법에 대 해 많은 연구가 진행되어왔다(Risse et al., Macromolecules, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., Makromol. Chem. 1992, Vol. 193, 2915-2927; Sen et al., Organometallics 2001, Vol. 20, 2802-2812, Goodall et al., 미 국특허 제5,705,503호; Lipian et al., WO 00/20472).

양이온형 $[Pd(CH_3CN)_4][BF_4]_2$ 촉매에 의해 노보넨 혹은 에스테르 노보넨 단량체를 중합하는 경우 중합 수 율이 낮고 엑소(exo) 이성질체만 선택적으로 중합되는 경향을 보였다(Sen, A.; Lai, T.-W. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 4627-4629). 그 이후 리세 등은 팔라듐 화합물, $[(\eta^3\text{-ally})PdCl]_2$ 를 $AgBF_4$, 또는 $AgSbF_6$ 와 같은 조 촉매로 활성화시키거나, $[Pd(RCN)_4][BF_4]_2$ 와 같은 촉매를 사용하였다. 센 등은 $[(1,5\text{-Cyclooctadiene})(CH_3)_3Pd(Cl)]$ 을 PPh_3 과 같은 포스핀 및 $Na + [3,5\text{-(CF}_3)_2C_6H_3]_4B^-$ 와 같은 조촉매로 활성화하였다. 또 한 미국특허 제5,705,503호는 상기 리세 등에 의해 보고된 방법과 유사한 촉매시스템($[(\eta^3\text{-ally})PdCl]_2$ 를 $AgBF_4$ 또는 $AgSbF_6$ 로 활성화 시킴)을 사용한 중합방법을 기술하였다.

이러한 에스테르기 또는 아세틸기를 포함하는 노보넨을 중합하는 경우, 촉매를 단량체 대비 약 1/100에서 1/400 까 지의 과량으로 사용하고 중합 후 촉매 잔사를 제거하기 어려운 단점을 보인다. 리피안(Lipian) 등에 의하여 보고된 세 계공개특허공보 WO 00/20472호는 촉매량을 적게 사용하여 노보넨계 단량체의 중합을 실시하였으나 기술된 실시예 를 살펴보면 대부분의 노보넨계 단량체로서 알킬노보넨 또는 알킬노보넨과 실릴노보넨과 같은 비극성 단량체를 중합

하고 있다. 에스테르 노보넨의 중합의 경우 실시예 117에 나와 있는데 에스테르노보넨의 초기 투입량이 부틸노보넨의 양의 5 % 밖에 되지 않으며, 따라서 에스테르 노보넨의 중합방법에 효과적이지 않음을 알 수 있고, 또한 생성된 중합체에 에스테르 노보넨의 함량이 표시되어 있지 않으나 매우 소량임을 예측할 수 있다. 또한 실시예 134에는 아세틸기를 포함한 노보넨의 중합이 나와 있는데, 이 경우 역시 중합 수율이 5 % 정도에 그치는 매우 비효율적인 중합 방법을 보여준다.

또한 상기 국제 공보(WO 00/20472)의 발명자와 동일한 저자들에 의해 2001년에 발표된 문헌(Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812)을 살펴 보면 에스테르 노보넨의 중합시 중합 수율이 40 % 이하이고 6500 정도의 낮은 분자량을 보이며 단량체 대비 약 1/400 정도의 촉매량을 사용함을 보여주고 있다. 리세가 보고한 문헌에도(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763) $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ 과 AgBF_4 또는 AgSbF_6 의 촉매를 사용하여 메틸에스테르 노보넨을 중합시 60% 정도의 중합 수율을 얻었지만 12,000 정도의 낮은 분자량과 단량체 대비 1/50 정도의 과량의 촉매량을 사용하였다. 촉매량을 과량 사용하는 이유는 노보넨의 에스테르기나 아세틸기와 같은 극성 작용기가 촉매의 활성자리에 배위하여 노보넨의 이중결합이 촉매활성자리에 배위하지 못하도록 입체장애를 보이거나 양이온형 형태의 활성자리가 극성 작용기에 의해 전자적으로 중성화되어 노보넨의 이중결합과 약한 상호작용을 일어나는 것으로 알려져 있다(Risse et al., *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 2755-2763; Risse et al., *Makromol. Chem.* 1992, Vol. 193, 2915-2927).

특히 에스테르기를 포함하는 노보넨 단량체의 경우 엑소(exo), 엔도(endo) 이성질체 조성 비율에 따라 중합활성이 달라진다. 엔도 이성질체와 촉매가 반응할 때 중심금속, 노보넨의 이중결합, 그리고 노보넨의 에스테르기가 여섯 개 구성 고리(six-membered ring) 형태의 착물을 형성하여 중심금속과 강한 상호작용을 할 수 있는 반면에, 엑소 이성질체의 경우 노보넨의 에스테르기와 중심금속이 입체적으로 착물을 형성하기 어려워 엑소 이성질체가 엔도 이성질체보다 우수한 중합 특성을 보인다. 이러한 결과는 Pt금속-에스테르노보넨 착화합물의 구조분석을 통해 실험적으로 증명되었다(Sen et al., *Organometallics* 2001, Vol. 20, 2802-2812). 이와 같이 극성 작용기를 가진 엔도 이성질체는 중합반응에서 촉매의 성능을 감소시키는 촉매 독으로 작용하는 것으로 알려져 있다.

그러므로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합에 관한 종래 기술들은 중합 성능 및 효율성 측면, 특히 중합 수율과 분자량을 고려해 볼 때 과량의 촉매 사용, 낮은 중합 수율, 낮은 분자량을 보여왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자량과 고수율로 제조할 수 있는 중합 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체의 호모 중합체, 공중합체, 또는 삼원공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화확성이 우수하고 질기며(toughness), 금속접착성이 우수한 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 구리, 은, 또는 금과 같은 금속의 기질(substrate)에 잘 부착되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 광학필름 및 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 있는 광학적 특성이 우수한 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로, 회로인쇄기관 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재에 사용될 수 있는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학필름을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 분자량(Mw)이 적어도 100,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서,

극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체를 포함하는 단량체를

i) 촉매로, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물의 10 족 전이금속 화합물;

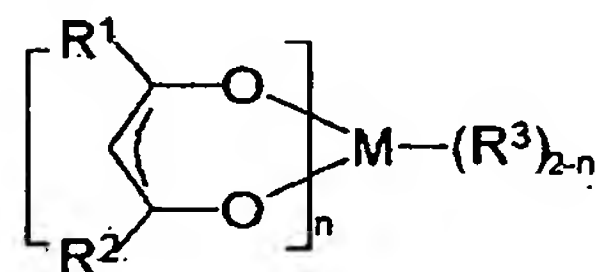
ii) 제1의 조촉매로, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물; 및

iii) 제2의 조촉매로, 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염

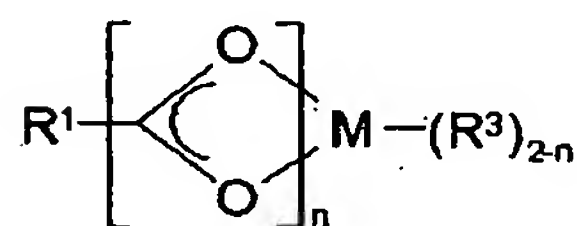
을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시키면서 80 내지 130 ℃의 중합 온도에서 부가 중합하는 단계

를 포함하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법을 제공한다:

(화학식 1)



(화학식 2)



상기 화학식 1, 및 화학식 2의 식에서,

M은 10족 금속이고;

n은 1 또는 2이고;

R 1, 및 R 2 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 할로젠 원소를 하나 내지 열 개 포함하는 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 아릴이며;

R 3 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 알킬 또는 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 필름을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 특정 촉매시스템 하에 특정의 중합 온도에서 부가중합하면 고수율로 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

종래에는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 지극히 낮은 수율로, 낮은 분자량으로만 제조가 가능하였지만, 본 발명의 제조방법은 높은 수율로 높은 분자량의 극성 작용기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체를

제조할 수 있다.

일반적인 유기금속 중합 촉매의 경우 중합 온도를 올리면 중합 수율이 증가하고 분자량이 감소하거나 촉매가 열분해되어 중합 활성을 보이지 않는 경향을 보인다 (Kaminsky et al. Angew. Chem. Int. Ed., 1985, vol 24, 507; Brookhart et al. Chem. Rev. 2000, vol 100, 1169; Resconi et al. Chem. Rev. 2000, vol 100, 1253). 특히 중합 온도 증가함에 따라서 분자량이 감소하게 되는 것은 촉매에 결합된 고분자의 β -위치에 놓인 수소가 촉매로 이동함으로써 고분자 사슬이 촉매로부터 분리되기 때문이다.

이에 비하여 노보넨 단량체의 극성 작용기는 종래기술의 설명에서 언급하였듯이 상온에서 양이온형 촉매와 상호 작용하여 노보넨의 이중결합이 삽입하는 촉매활성자리를 막음으로써 중합 수율과 분자량이 낮아지게 된다. 또한 촉매에 결합된 노보넨 고분자의 β -위치에 놓인 수소의 경우 노보넨 단량체 고유 특성상 촉매와 상호 작용할 수 있는 입체 구조적인 환경을 형성하기 어렵고, β -수소가 촉매로 이동하기 어려워 중합온도를 증가시키면 분자량이 증가할 수 있다(Kaminsky et al. Macromol. Symp. 1995, vol 97, 225). 그러나 종래에 알려진 극성 작용기를 포함하는 노보넨 중합체를 제조할 때 사용되는 촉매들은 중합온도를 80 °C 이상으로 올리면 대부분 열분해되어 활성이 낮아서 고분자량의 중합체를 얻을 수 없다.

그러나 본 발명의 촉매 시스템은 중합온도를 올리더라도 수율 높게 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다. 특히 중합온도를 80 내지 130 °C로 설정할 경우 노보넨의 극성 작용기에 의해 비활성화된 촉매 활성자리를 활성화하는 방법으로 수율 높게 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 제조할 수 있다.

본 발명은 80 내지 130 °C의 중합온도 영역에서 40% 이상의 중합 수율과 100,000 이상의 고분자량을 가지는 극성 작용기를 가진 고리형 올레핀계 중합체를 얻는 중합 방법을 제공한다. 이는 본 발명의 촉매시스템이 80 °C 이상의 온도에서 분해되지 않을 정도로 열적으로 안정하여 고온에서 노보넨 단량체의 극성 작용기의 양이온형 촉매와의 상호 작용을 방해함으로써 촉매 활성자리가 형성되기 때문이다. 그 결과 노보넨의 이중 결합이 형성된 촉매 자리에 삽입하고 중합체가 형성될 수 있다. 본 발명의 촉매시스템은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 촉매성분이 80 °C 이상의 온도에서 분해되지 않음을 분광학적 분석 방법을 통해 확인하였고, 이러한 결과를 통해 80 °C 이상의 중합 온도에서 고수율로 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 얻는다.

이러한 중합반응이 진행되는 온도는 80 내지 130 °C 이다. 그러나 130 °C를 초과하여 중합온도를 설정할 경우에는 상기 촉매성분이 열분해되어 활성이 낮아져서 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체를 제조하기가 어렵다.

본 발명의 극성 작용기를 포함하는 단량체를 부가중합할 때 사용되는 촉매 시스템은 a) 촉매로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 10 족 전이금속 화합물, b) 제1의 조촉매로, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물, 및 c) 제2의 조촉매로, 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염을 포함한다.

상기 a)의 촉매인 10 족의 전이금속화합물은 10 족 전이금속에 아세틸아세토네이트(acetylacetonate) 형태의 리간드가 배위된 화합물로 80 내지 130 °C의 중합 온도에서 열분해되지 않으면서도 높은 활성을 나타낸다.

상기 b)의 제1의 조촉매인 15족 원소를 포함하는 유기화합물은 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물로, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 화학식 4로 표시되는 화합물이 바람직하다:

(화학식 3)



상기 화학식 3의 식에서,

c는 0 내지 3의 정수이며; X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

R⁴는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지

지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있다.

(화학식 4)



상기 화학식 4의 식에서,

R^5 는 화학식 3의 식의 정의와 동일하며;

R^6 은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

또한 상기 c)의 제2의 조속매인 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염은 하기 화학식 5로 표시되는 염이 바람직하다:

(화학식 5)



상기 화학식 5의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 b)의 약하게 결합하는 비공유 전자쌍을 가진 15족 유기 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 화학식 1, 또는 화학식 2의 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트, $[SbF_6]^-$, $[PF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate; $[CF_3CO_2]^-$), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate; $[C_2F_5CO_2]^-$), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutylate; $[CF_3CF_2CF_2CO_2]^-$), 퍼클로레이트(perchlorate; $[ClO_4]^-$), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate; $[p-CH_3C_6H_4SO_3]^-$), $[SO_3CF_3]^-$, 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

상기 화학식 5의 양이온을 포함하는 유기단은 $[NH(R^7)_3]^+$, 또는 $[N(R^7)_4]^+$ 인 암모늄; $[PH(R^7)_3]^+$, 또는 $[P(R^7)_4]^+$ 인 포스포늄; $[C(R^7)_3]^+$ 인 카보늄, $[H(OEt)_2]^+$, $[Ag]^+$, $[Cp_2Fe]^+$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 바람직하다. 여기에서, 상기 각각의 R^7 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬이다.

또한 상기 화학식 5의 보레이트 또는 알루미늄에이트는 하기 화학식 5a 또는 화학식 5b로 표시되는 음이온이 바람직하다.

(화학식 5a)



(화학식 5b)



상기 화학식 5a, 및 화학식 5b의 식에서,

M는 보론이나 알루미늄이고;

각각의 R은 할로젠원소; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시가 치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

상기 촉매 시스템은 i) 상기 10족의 전이금속화합물 1 몰; ii) 15족 원소를 포함하는 유기 화합물 1 내지 3 몰; 및 iii) 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염 1 내지 2 몰의 조성비를 가지고 노보넨계 단량체들의 부가 중합에 사용한다.

이들 촉매 시스템의 촉매 사용량(촉매 성분 기준)은 부가 중합에 투입되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체 중량 대비 1/2500 내지 1/20000으로, 종래의 촉매 시스템보다 훨씬 적은 촉매를 사용하면서도 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 중합할 수 있다. 더욱 바람직한 촉매 시스템의 촉매 사용량은 노보넨 단량체 대비 1/5000 내지 1/20000이다.

상기 촉매 시스템의 각각의 촉매 성분들은 10족의 전이금속 화합물, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물, 및 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염화합물을 조합하여 얻을 수 있는 혼합물 또는 이들의 착염 형태로 부가 중합시에 투입된다. 투입방법은 용매 상에 이들을 혼합하여 활성화된 촉매 용액을 제조하여 중합에 투입될 수 있으며, 또는 촉매 시스템의 각각의 촉매 성분의 용액들을 각각 중합할 때 투입할 수도 있다.

본 발명의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조할 때 사용되는 단량체는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체이다. 고리형의 노보넨계 단량체 또는 노보넨 유도체는 하기 화학식 6과 같은 최소한 하나의 노보넨(바이시클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)) 단위를 포함하는 단량체를 뜻한다.

(화학식 6)



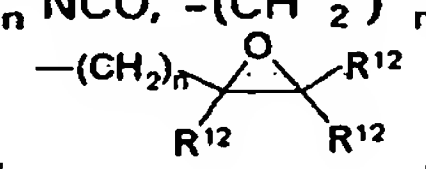
본 발명의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 적어도 하나 이상의 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 상기에서 설명한 촉매시스템의 존재 하에서 부가 중합하여 호모 중합체를 제조하거나, 서로 다른 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 부가 중합하여 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체들로 이루어진 이원 또는 삼원 공중합체를 제조하거나, 또는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 노보넨을 부가 중합하여 공중합하여 이원, 또는 삼원 공중합체를 제조할 수 있다.

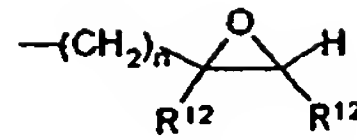
이와 같은 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물이 바람직하다.

(화학식 7)

상기 화학식 7의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R⁸, R⁹, R¹⁰, 및 R¹¹ 중 적어도 어느 하나는 -(CH₂)_nC(O)OR¹², -(CH₂)_nOC(O)R¹², -(CH₂)_nOC(O)OR¹², -(CH₂)_nC(O)R¹², -(CH₂)_nOR¹², -(CH₂O)_n-OR¹², -(CH₂)_nC(O)-O-C(O)R¹², -(CH₂)_nC(O)NH₂, -(CH₂)_nC(O)NHR¹², -(CH₂)_nC(O)N(R¹²)₂, -(CH₂)_nNH₂, -(CH₂)_nNHR¹², -(CH₂)_nN(R¹²)₂, -(CH₂)_nOC(O)NH₂, -(CH₂)_nOC(O)NHR¹², -(CH₂)_nOC(O)N(R¹²)₂, -(CH₂)_nC(O)Cl, -(CH₂)_nSR¹², -(CH₂)_nSSR¹², -(CH₂)_nSO₂R¹², -(CH₂)_nSO₂R¹², -(CH₂)_nOSO₂R¹², -(CH₂)_nSO₃R¹², -(CH₂)_nOSO₃R¹², -(CH₂)_nB(R¹²)₂, -(CH₂)_nB(OR¹²)₂, -(CH₂)_nB(R¹²)(OR¹²), -(CH₂)_nN=C=S, -(CH₂)_nNCO, -(CH₂)_nN(R¹²)C(=O)R¹², -(CH₂)_nN(R¹²)C(=O)(OR¹²), -(CH₂)_nCN, -(CH₂)_nNO₂, 



, $-(CH_2)_n P(R^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(OR^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(R^{12})(OR^{12})$, $-(CH_2)_n P(=O)(R^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(=O)(OR^{12})_2$, 및 $-(CH_2)_n P(=O)(R^{12})(OR^{12})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

나머지는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며,

상기 n 은 0 내지 10의 정수이고, 상기 R^8 , R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 는 극성 작용기, 수소, 또는 할로젠이 아니면 R^8 과 R^9 또는 R^{10} 과 R^{11} 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R^8 또는 R^9 가 R^{10} 및 R^{11} 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

상기 극성 작용기에 포함되는 R^{12} 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

본 발명의 방법에 따라서 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨 부가 중합체는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 단량체를 적어도 0.1 내지 99.9 몰% 포함하며, 이때 극성기를 포함하는 노보넨은 엔도, 엑소 이성질체 혼합물로 이루어져 있고 혼합물 조성비는 관계없다.

본 발명의 부가 중합은 통상적인 노보넨계 중합체의 중합방법과 같이 노보넨계 단량체, 및 촉매를 용매에 용해 혼합하여 중합한다. 부가 중합에 사용되는 용매는 상기 세 가지 성분으로 이루어진 촉매 시스템을 용해시킬 수 있는 디클로로메탄(CH_2Cl_2), 디클로로에탄(CH_2ClCH_2Cl), 톨루엔, 클로로벤젠(C_6H_5Cl)과 같은 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 용매 사용량은 부가중합할 단량체의 부피 대비 0.5 내지 4 배가 바람직하다.

본 발명의 중합방법으로 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조하면 적어도 40중량%의 고수율로 제조할 수 있으며, 제조되는 부가 중합체의 분자량(Mw)은 적어도 100,000 이상의 고분자량을 가질 수 있다. 또한 부가 중합체를 이용하여 광학필름으로 제조한다면 분자량은 100,000 내지 1,000,000으로 조절하는 것이 바람직하다.

따라서 종래에는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 지극히 낮은 수율로, 낮은 분자량으로만 제조가 가능하였지만, 본 발명의 제조방법은 높은 수율로 높은 분자량의 극성 작용기가 도입된 고리형 올레핀계 부가 중합체를 제조할 수 있다.

본 발명의 제조방법은 극성 작용기를 포함하는 엔도 이성질체에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합 방법으로 극히 적은 양의 촉매를 사용하면서 우수한 중합결과를 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성 작용기를 가진 중합체에 대한 부착성이 우수하고, 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있는 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수한 고리형 올레핀 중합체이다. 또한 이 중합체는 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있고, 구리, 은, 또는 금과 같은 금속 기질(substrate)에 잘 부착될 수 있으며, 편광판의 보호필름 등으로 사용될 수 정도로 광학적 특성이 우수하며, 집적회로, 회로인쇄기판 또는 다중 칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재에 사용될 수 있다.

본 발명은 상기 고수율로 얻는 고분자량의 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 이용하여 종래에는 제조할 수 없었던 복굴절율을 조절할 수 있는 광학 이방성 필름으로 제조할 수 있다.

일반적인 고리형 올레핀의 형태적인 유닛(conformational unit)은 하나 또는 두 개의 안정한 회전 상태(rotational state)를 가지므로 딱딱한(rigid) 페닐 고리(phenyl ring)를 주쇄로 한 폴리 이미드와 같이 연장된 형태(extended conformation)를 이룰 수 있다. 이러한 연장된 형태(extended conformation)를 갖는 노보넨계 고분자에 극성기를 도입하면, 간결한(compact) 형태(conformation)를 갖고 있는 고분자의 경우보다 극성기의 도입으로 분자간(intermolecular)의 상호작용(interaction)이 증가하게 되며, 따라서 분자간의 충전(packing)에 지향 순서(directional order)를 갖게 되어 광학적, 및 전기적으로 이방성을 가질 수 있음을 본 발명자들은 발견하였다.

따라서 본 발명의 제조방법으로 고수율로 제조되는 고분자량의 극성기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 이용하여 복굴절률을 조절할 수 있는 광학 이방성 필름을 제조할 수 있다. 상기 복굴절률을 조절할 수 있는 것은 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 극성 작용기의 종류와 함량에 따라 조절할 수 있는 것이며, 특히 제조되는 두께 방향의 굴절률의 조절이 용이하여 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 광학 보상 필름으로 제조할 수 있다.

광학 이방성 필름으로 제조하는 방법은 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름 또는 시트상으로 제조한다. 또한 1 종 이상의 이들 고리형 올레핀계 중합체의 블렌드로부터 필름을 제조할 수도 있다.

고리형 올레핀계 부가 중합체를 용매에 녹여 용매 캐스팅 방법으로 필름을 제조하는 방법은 고리형 올레핀계 부가 중합체를 고분자 함량 5 내지 95 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 중량%으로 용매에 투입하고 상온에서 교반하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때 제조된 용액의 점도는 100 내지 10000 cps, 더욱 바람직하게는 300 내지 8000 cps 가 용매 캐스팅에 바람직하며, 필름의 기계적인 강도와 내열성, 내광성, 취급성을 개선하기 위하여 가소제, 열화 방지제, 자외선 안정제, 또는 대전 방지제와 같은 첨가제를 첨가할 수 있다.

이와 같이 제조된 필름은 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})이 70 내지 1000 nm인 광학 이방성 필름 특성을 갖는다:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,

n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,

d는 필름의 두께이다.

이러한 광학 이방성 특성을 가지는 필름은 필름의 굴절률이 $n_x \cong n_y < n_z$ 관계(n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하게 되어 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 실랭크 기술(standard Schlenk technique) 또는 드라이 박스 기술을 사용하여 실시하였다. 핵자기 공명 스펙트럼은 브루커 300 스펙트로미터(Bruker 300 spectrometer)를 사용하여 얻었으며, 1H NMR은 300 MHz에서 그리고 ^{13}C NMR은 75 MHz에서 측정하였다. 중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로 하였다. TGA 및 DSC와 같은 열분석은 TA Instrument(TGA 2050; heating rate 10 K/min)를 이용하여 실시하였다.

톨루엔은 potassium/benzophenone에서 증류하여 정제하였으며, 디클로로메탄 과 클로로벤젠은 CaH_2 에서 증류 정제되었다.

제조예 1

(5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 256.5 mL, 1.9 mol), 메틸아크릴레이트(알드리치, 405 mL, 4.5mol), 하이드로퀴논(3.2 g, 0.03 mol)을 넣은 후 온도를 180 °C까지 올렸다. 300 rpm로 교반하면서 6 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 50 °C에서 생성물

을 얻었다(수율: 86 %, exo/endo=58/42).

¹H-NMR (300MHz in CDCl₃): 6.11(m,2H), 3.67(s,exo,3H), 3.60(s,endo,3H), 3.17(s,1H), 3.01(m,1H), 2.89(m,1H), 2.20(m,1H), 1.88(m,1H), 1.42(m,2H)

제조예 2

(5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 합성)

2 L 고압반응기에 DCPD(dicyclopentadiene, 알드리치, 180 mL, 1.34 mol), 부틸아크릴레이트(JUNSEI, 500 mL, 3.49 mol), 하이드로퀴논(2.7 g, 0.025 mol)을 넣은 후 온도를 190 °C까지 올렸다. 300 rpm으로 교반하면서 5 시간 반응시킨 후, 종료되면 반응물을 식히고 증류장치로 옮겼다. 진공펌프를 이용하여 1 torr로 감압 증류하여 80 °C에서 생성물을 얻었다(수율: 78 %, exo/endo=55/45).

¹H-NMR (300MHz in CDCl₃): 6.12(m,2H), 4.09(t,2H), 3.17(s,1H), 3.04(s,1H), 2.92(m,1H), 2.20(m,1H), 1.90(m,1H), 1.60(m,2H), 1.40(m,4H), 0.94(t,3H)

실시예 1

(디클로로메탄용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂ (acac=acetylacetonate)를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (3.5 mg, 11 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (14.5 mg, 22 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.0 mg, 11 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(10 mL, 55.6 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 °C로 올렸다. 80 °C로 올리는 동안 디클로로메탄 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 80 °C에서 18 시간동안 반응시켰다. 시간 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려울 정도로 굳어졌다. 18 시간 반응 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹이고, 이를 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합체 4.97 g (투입된 단량체 총량기준 48.6 중량%)를 얻었다.

실시예 2~8

(디클로로메탄 용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 1과 같은 방법으로 동일한 디클로로메탄 용매양(5 mL)을 사용하고 하기 표 1의 조성과 같이 Pd(acac)₂ 촉매양을 단량체대비 5,000:1 몰비와 10,000:1 몰비로 변화시키고, 중합온도를 80, 90, 100, 110 °C로 변화시키면서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합체를 제조하였다. 하기 표 1은 이에 대한 중합 결과이다.

[표 1]

구 분	단량체 (mL)	온도 (°C)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 1	MENB(10)	80	18	5.08	48.6	197,600	2.09
실시예 2	MENB(10)	90	18	7.06	67.5	185,100	2.16
실시예 3	MENB(10)	100	10	7.98	76.3	166,300	2.15
실시예 4	MENB(10)	110	10	8.30	79.4	149,400	2.45
실시예 5	MENB(17)	80	18	3.91	22.0	167,200	2.31
실시예 6	MENB(17)	90	18	8.13	45.7	200,800	2.04
실시예 7	MENB(17)	100	10	8.45	47.5	145,500	2.05
실시예 8	MENB(17)	120	10	13.57	76.3	155,800	2.13

상기 표 1에서 MENB는 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르이다.

실시예 9

(디클로로메탄 용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조; Pd 촉매에 대해 1 당량의 보레이트 조촉매 사용)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (3.5 mg, 11 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (7.3 mg, 11 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.0 mg, 11 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다.

이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 (10 mL, 55.6 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 °C로 올렸다. 80 °C로 올리는 동안 디클로로메탄 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 80 °C에서 18 시간 동안 반응시켰다. 시간이 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려울 정도로 굳어졌다. 18 시간반응 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공 오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합체 7.43 g (투입된 단량체 총량 기준 71.0 중량%)를 얻었다. 분자량(Mw)은 184,500 이고, Mw/Mn은 2.08 이었다.

실시예 10

(디클로로메탄 용매와 중합온도 90 °C 하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조; Pd 촉매에 대해 1 당량의 보레이트조촉매를 사용)

상기 실시예 9와 같은 방법으로 동일한 디클로로메탄 용매양 (5 mL)과 Pd(acac)₂ 촉매양 (단량체대비 5,000:1 몰 비)을 사용하고, 중합온도 90 °C에서 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합을 실시하였다.

그 결과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 중합체 7.95 g (투입된 단량체 총량기준 76.0 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 181,800 이고, Mw/Mn은 2.13 이었다.

실시예 11

(디클로로메탄 용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (20 mL, 100 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 °C로 올렸다. 80 °C로 올리는 동안 CH₂Cl₂ 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 80 °C에서 18 시간동안 반응시켰다. 시간이 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려울 정도로 굳어졌다. 18 시간 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합체 7.28 g (투입된 단량체 총량기준 37.4 중량%)를 얻었다.

실시예 12~14

(디클로로메탄 용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 11과 같은 방법으로 동일한 디클로로메탄 용매양(5 mL)과 Pd(acac)₂ 촉매양 (단량체대비 5,000:1 몰 비)을 사용하고 중합온도를 90, 100, 110 °C로 각각 변화시키면서 상기 실시예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합을 실시하였다. 하기 표 2는 이에 대한 중합 결과이다.

[표 2]

구 분	단량체 (mL)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 11	BENB(20)	80	18	7.28	37.4	213,700	1.72
실시예 12	BENB(20)	90	18	14.02	72.1	186,200	2.07
실시예 13	BENB(20)	100	10	18.43	95.0	157,100	1.88
실시예 14	BENB(20)	120	4	16.30	84.0	130,000	1.85

상기 표 2에서 BENB는 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르이다.

실시예 15

(클로로벤젠용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 클로로벤젠 10 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조 예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (20 mL, 100 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 ℃로 올렸다. 80 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합체 6.93 g (투입된 단량체 총량기준 35.7 중량%)를 얻었다.

실시예 16~18

(클로로벤젠용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 15와 같은 방법으로 동일한 촉매량 (단량체대비 5000:1 몰비)과 동일한 클로로벤젠용매량 (10 mL)을 사용하고 중합온도를 90, 100, 110 ℃로 변화시키면서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합을 실시하였다. 하기 표 3은 이에 대한 중합 결과이다.

[표 3]

구 분	단량체 (mL)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 15	BENB(20)	80	18	6.93	35.7	165,800	1.98
실시예 16	BENB(20)	90	18	12.86	66.1	149,400	2.02
실시예 17	BENB(20)	100	18	14.37	73.9	138,700	2.00
실시예 18	BENB(20)	110	18	17.28	88.9	113,800	1.96

실시예 19

(톨루엔용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 10 mL를 넣어 녹인 후 상기 실시예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (20 mL, 100 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 ℃로 올렸다. 80 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합체 7.14 g (투입된 단량체 총량기준 36.7 중량%)를 얻었다.

실시예 20~22

(톨루엔용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 19와 같은 방법으로 동일한 촉매량 (단량체대비 5000:1 몰비)과 단량체 대비 톨루엔부피비를 2:1로 사용하고 중합온도를 각각 80, 90, 100, 110 ℃로 변화시키면서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합을 실시하였다. 하기 표 4는 이에 대한 중합 결과이다.

[표 4]

구 분	단량체 (mL)	[단량체]/ [톨루엔] (부피비)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
					[g]	[%]		
실시예 19	BENB(20)	2/1	80	18	7.14	36.7	128,100	1.93
실시예 20	BENB(20)	2/1	90	18	11.66	60.0	128,100	1.94
실시예 21	BENB(20)	2/1	100	18	15.69	80.7	120,300	1.93
실시예 22	BENB(20)	2/1	110	18	17.59	90.4	96,500	2.06

실시예 23

(디클로로메탄 용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 공중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 (9 mL, 50 mmol)와 제조예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르(10 mL, 50 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 80 ℃로 올렸다. 80 ℃로 올리는 동안 디클로로메탄 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 80 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합체 7.39 g (투입된 단량체 총량기준 38.6 중량%)를 얻었다.

실시예 24~26

(디클로로메탄 용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합 - Pd(acac)₂를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 23과 같은 방법으로 동일한 디클로로메탄 용매(5 mL)과 촉매량 (단량체대비 5000:1 몰비)을 사용하고 중합온도를 각각 90, 100, 110 ℃로 변화시키면서 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 공중합을 실시하였다. 표 5는 이에 대한 공중합 결과이다.

[표 5]

구 분	단량체 (mL)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
실시예 23	MENB(9) BENB(10)	80	18	7.39	38.6	213,200	2.17
실시예 24	MENB(9) BENB(10)	90	18	7.99	41.8	171,500	2.10
실시예 25	MENB(9) BENB(10)	100	18	16.02	83.7	182,300	2.13
실시예 26	MENB(9) BENB(10)	110	18	17.80	93.1	164,600	2.43

실시예 27

(톨루엔용매 존재하에서 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 공중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (5.0 mg, 17 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (26 mg, 33 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (4.6 mg, 17 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 40 mL를 넣어 녹인 후 노보넨 (9 mL, 82.5 mmol)와 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(12 mL, 82.5 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 ℃로 올렸다. 90 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 공중합체 15.28 g (투입된 단량체 총량기준 75.6 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 224,800 이고, Mw/Mn은 2.23 이었다.

실시예 28

(톨루엔용매 존재하에서 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 공중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (4.8 mg, 16 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (25.2 mg, 32 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (4.4 mg, 16 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 40 mL를 넣어 녹인 후 노보넨 (5.15 mL, 47 mmol)와 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(16 mL, 110 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 ℃로 올렸다. 90 ℃에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 ℃로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 공중합체 13.0 g (투입된 단량체 총량기준 61.2 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 164,800 이고, Mw/Mn은 2.03 이었다.

실시예 29

(톨루엔용매 존재하에서 5-부틸노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 공중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (4.2 mg, 14 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (22.1 mg, 28 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.9 mg, 14 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 40 mL를 넣어 녹인 후 5-부틸노보넨 (

11.8 mL, 63.7 mmol)와 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(10 mL, 68.7 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 °C로 올렸다. 90 °C에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 공중합체 15.15 g (투입된 단량체 총량기준 73.2 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 139,700 이고, Mw/Mn은 2.24 이었다.

실시예 30

(톨루엔용매 존재하에서 5-부틸노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 공중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (4.2 mg, 14 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (22.1 mg, 28 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (3.9 mg, 14 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 톨루엔 40 mL를 넣어 녹인 후 5-부틸노보넨 (7.1 mL, 41.2 mmol)와 상기 제조예 1에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르(14 mL, 96.2 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 90 °C로 올렸다. 90 °C에서 반응이 진행되는 동안 반응용액의 점성도가 높아졌다. 18 시간 후에 반응을 멈추고 50 mL 톨루엔을 넣어 용액을 묽힌 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨과 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르의 공중합체 12.1 g (투입된 단량체 총량기준 58.1 중량%)를 얻었다. 분자량 (Mw)은 115,760 이고, Mw/Mn은 1.96 이었다.

실시예 31

(5-노보넨-2-일 아세테이트 중합 - (Pd(acac)₂ 이용한 제조)

250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 단량체로 노보넨 아세테이트(5-norbornene-2-yl acetate) (5 g, 32.85 mmol)과 용매로 정제된 톨루엔 9 mL를 투입하였다. 이 플라스크에 촉매로 톨루엔 1 mL에 녹인 Pd(acac)₂ (20.6 mg, 0.067 mmol), 트리사이클로헥실포스핀 (18.9 mg, 0.067 mmol), 조촉매로 디클로로메탄 2 mL에 녹인 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트 (Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate) (107.4 mg, 0.134 mmol)을 투입하고 17 시간 동안 80 °C 에서 교반하면서 반응시켰다.

반응 17 시간 후에 상기 반응물을 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 중합체를 진공오븐에서 65 °C로 24 시간 동안 건조하여 노보넨 카복실릭산 부틸에스테르 중합체 4.69 g을 얻었다(수율: 투입된 단량체 총량기준 93.8 중량%).

비교예 1

(디클로로메탄 용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

드라이 박스 안에서 Pd(acac)₂ (6.0 mg, 20 μmol), 디메틸아닐리늄 테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트(dimethyl aniliniumtetrakis(pentafluorophenyl) borate) (32.0 mg, 40 μmol), 트리사이클로헥실포스핀 (5.6 mg, 20 μmol)를 250 mL 쉐렌크(schlenk) 플라스크에 투입하였다. 이 플라스크에 디클로로메탄 5 mL를 넣어 녹인 후 상기 제조예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 (20 mL, 100 mmol)를 상온에서 넣고 반응 온도를 60 °C로 올렸다. 60 °C로 올리는 동안 CH₂Cl₂ 용매를 부분 진공하에 제거하였다. 60 °C에서 18 시간동안 반응시켰다. 시간이 지나면서 반응용액의 점성도가 높아지고 10 시간 이후에는 교반하기 어려울 정도로 굳어졌다. 18 시간 후에 50 mL 톨루엔을 넣어 굳어진 중합체를 녹인 후 과량의 에탄올에 투입하여 흰색의 공중합체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 유리 깔때기로 걸러서 회수한 공중합체를 진공오븐에서 80 °C로 24 시간 동안 건조하여 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합체 1.23 g (투입된 단량체 총량기준 6.4 중량%)를 얻었다.

비교예 2~6

(디클로로메탄 용매 존재하에서 중합온도 변화에 대한 5-노보넨-2-카복실릭산 메틸에스테르 와 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르의 중합 - Pd(acac)₂ 를 촉매로 이용한 제조)

상기 실시예 11과 같은 방법으로 동일한 디클로로메탄 용매양(5 mL)과 Pd(acac)₂ 촉매양 (단량체대비 5,000:1 몰비)을 사용하고 중합온도를 65, 70, 75, 140, 150 °C 로 각각 변화시키면서 상기 실시예 2에서 제조된 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합을 실시하였다. 하기 표 6는 이에 대한 중합 결과이다.

[표 6]

구 분	단량체 (mL)	온도 (℃)	시간 (h)	수율		Mw	Mw/Mn
				[g]	[%]		
비교예 1	BENB(20)	60	18	1.23	6.4	124,600	1.54
비교예 2	BENB(20)	65	18	1.30	6.7	134,200	1.67
비교예 3	BENB(20)	70	18	1.52	7.8	137,100	1.68
비교예 4	BENB(20)	75	18	2.15	11.1	146,100	1.88
비교예 5	BENB(20)	140	4	16.76	86.0	87,100	1.74
비교예 6	BENB(20)	150	4	12.50	64.3	54,000	1.88

도 1은 디클로로메탄 용매 존재하에서 5-노보넨-2-카복실릭산 부틸에스테르 중합에 대해 실시예 11~14 와 비교예 1~6을 중합 온도에 따른 중합 수율과 분자량(Mw)을 나타낸 그래프이다. 도 1에서 알 수 있듯이 80 ℃ 미만에서는 분자량이 100,000 이상이지만 중합 수율이 10 % 미만이고, 130 ℃를 초과할 경우에는 중합수율은 60 % 이상이지만 분자량이 100,000 이하이다. 이러한 결과는 극성작용기를 가지는 노보넨 중합 성능은 중합 온도 80 내지 130 ℃)에 의해 조절될 수 있음을 보여주고 있다.

실시예 31~32

(필름 제작)

상기 실시예 1, 및 실시예 2에서 얻은 중합체를 하기 표 1의 조성과 같이 혼합하여 코팅 용액을 제조하고, 이 코팅 용액을 나이프 코터 또는 바코터를 이용하여 유리 기판 위에서 캐스팅 한 후, 상온에서 1 시간 건조하고, 다시 질소 분위기 하에 100 ℃에서 18 시간 동안 건조하였다. 건조 후 -10 ℃에서 10 초간 보관한 후 나이프(knife)로 유리 기판 위의 필름을 박리하여 두께 편차가 2 % 미만인 균일한 두께의 투명 필름을 얻었다. 이들 필름에 대한 두께와 400 내지 700 nm에서의 광 투과도를 하기 표 7에 함께 나타내었다.

[표 7]

구 분	필름 용액 조성		필름 물성	
	폴리머(중량부)	용매(중량부)	두께(μm)	광 투과도(%)
실시예 31	실시예 1의 폴리머	THF 560	114	92
실시예 32	실시예 2의 폴리머	MC 360, 및 TOLUENE 200	120	92

상기 표 1에서,

THF는 테트라하이드로퓨란이고, MC는 메틸렌클로라이드이다.

(광학 이방성 측정)

상기 실시예 31 내지 32의 각각의 투명 필름은 각각 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 굴절률(n)을 측정하고, 자동 복굴절계(왕자 계측 기기 제조; KOBRA-21 ADH)를 이용하여 면내의 위상차 값(R_e)을 측정하고, 입사광과 필름면과의 각도가 50° 일 때의 위상차 값(R_θ)을 측정하고, 하기 수학적 식 3에 따라서 필름 두께 방향(과 면 내의 x-axis와의 위상차 값(R_{th}))을 구하였다.

(수학적 식 3)

$$R_{th} = \frac{R_{\theta} \times \cos \theta_f}{\sin^2 \theta_f}$$

또한 R_{θ} 와 R_{th} 값에서 필름의 두께를 나누어 굴절률차 ($n_x - n_y$)와 굴절률차($n_y - n_z$)를 구하였다. 하기 표 8에 각각의 투명 필름의 ($n_x - n_y$), R_{θ} , R_{th} , ($n_y - n_z$)를 정리하였다.

[표 8]

구 분	폴리머	n (굴절률)	($n_x - n_y$)x10 ³	R_{th} (nm/ μ m)	($n_y - n_z$)x10 ³
실시에 31의 필름	실시에 1의 폴리머	1.52	0.008	-	-
실시에 32의 필름	실시에 2의 폴리머	1.50	0.009	2.13	2.13

또한 $n_y > n_z$ 인 트리아세테이트 셀룰로즈 필름을 겹쳐서 R_{θ} 를 측정하였을 경우 모든 고리형 올레핀계 필름의 R_{θ} 값이 증가하였으며, 이는 고리형 올레핀계 필름의 R_{th} 는 두께 방향으로 네가티브 복굴절률(negative birefringence; $n_y > n_z$)에 의한 것임을 보여준다.

발명의 효과

본 발명의 제조방법은 극성 작용기를 포함하는 엔도 이성질체에 의한 촉매 활성 저하를 피할 수 있는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀 중합 방법으로 극히 적은 양의 촉매를 사용하면서 우수한 중합결과를 얻을 수 있으며, 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 노보넨계 중합체는 투명하며 금속이나 다른 극성 작용기를 가진 중합체에 대한 부착성이 우수하고, 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있는 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수한 고리형 올레핀 중합체이다. 또한 본 발명의 제조방법으로 제조되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 광학 이방성 필름은 고리형 올레핀계 부가 중합체에 도입되는 작용기의 종류와 함량에 따라 두께 방향의 굴절률의 조절이 가능하여 다양한 모드의 LCD(Liquid crystal display)용 광학 보상 필름으로 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

분자량(Mw)이 적어도 100,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 중합체의 제조방법에 있어서,

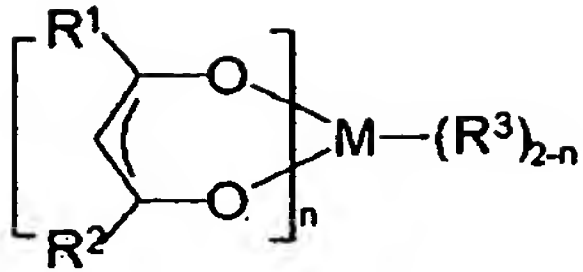
극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체를 포함하는 단량체를

- i) 촉매로, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물의 10 족 전이금속 화합물;
- ii) 제1의 조촉매로, 15족 원소를 포함하는 유기 화합물; 및
- iii) 제2의 조촉매로, 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염

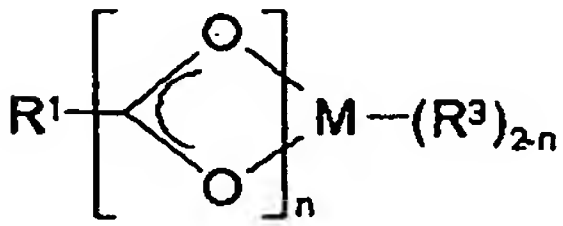
을 포함하는 촉매시스템의 촉매성분과 접촉시키면서 80 내지 130 ℃의 중합 온도에서 부가 중합하는 단계

를 포함하는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 1)



(화학식 2)



상기 화학식 1, 및 화학식 2의 식에서,

M은 10족 금속이고;

n은 1 또는 2이고;

R¹, 및 R²은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 할로젠 원소를 하나 내지 열 개 포함하는 선형 또는 가지 달린 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 아릴이며;

R³은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 헤테로 원소를 포함하는 탄소수 6 내지 40의 알킬 또는 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 b)의 15족 원소를 포함하는 유기화합물은 전자 주개 역할을 할 수 있는 비공유 전자쌍을 가진 유기 화합물로, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 또는 화학식 4로 표시되는 화합물인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법;

(화학식 3)



상기 화학식 3의 식에서,

c는 0 내지 3의 정수이며; X는 산소, 황, 실리콘, 또는 질소이고;

R⁴는 각각 수소; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실릴, 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알콕시)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실릴; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴록시)실릴; 트리(탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지 달린 알킬)실록시; 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬)실록시; 또는 트리(탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴)실록시이고; 이때 각각의 치환기는 선형 또는 가지 달린 할로알킬, 또는 할로젠으로 치환될 수 있으며,

(화학식 4)



상기 화학식 4의 식에서,

R⁵는 화학식 3의 식의 정의와 동일하며;

R⁶은 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 c)의 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염은 하기 화학식 5로 표시되는 염인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 5)



상기 화학식 5의 식에서,

Cat는 수소; 1족 금속, 2족 금속, 또는 전이금속의 양이온; 및 이들 양이온을 함유하는 유기단으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온이며, 이 양이온에는 상기 b)의 약하게 결합하는 비공유 전자쌍을 가진 15족 유기 화합물이 결합될 수 있으며;

Anion은 상기 화학식 1, 또는 화학식 2의 화합물의 금속 M에 약하게 배위될 수 있는 음이온이며, 보레이트, 알루미늄에이트, $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$, 퍼플루오로아세테이트(perfluoroacetate; $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$), 퍼플루오로프로피오네이트(perfluoropropionate; $[\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2]^-$), 퍼플루오로부틸레이트(perfluorobutylate; $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2]^-$), 퍼클로레이트(perchlorate; $[\text{ClO}_4]^-$), 파라-톨루엔설포네이트(p-toluenesulfonate; $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]^-$), $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$, 보라타벤젠, 및 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 카보레인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이며;

a와 b는 각각 양이온과 음이온의 개수를 나타내며, 이들은 cat와 anion이 전기적으로 중성이 되도록 전하를 맞추도록 정하여진다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 5의 양이온을 포함하는 유기단은 $[\text{NH}(\text{R}^7)_3]^+$, 또는 $[\text{N}(\text{R}^7)_4]^+$ 인 암모늄; $[\text{PH}(\text{R}^7)_3]^+$, 또는 $[\text{P}(\text{R}^7)_4]^+$ 인 포스포늄; $[\text{C}(\text{R}^7)_3]^+$ 인 카보늄, $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+$, $[\text{Ag}]^+$, $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ 으로 이루어진 군(여기에서, 상기 각각의 R⁷은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 할로젠으로 치환된 알킬 또는 실릴 알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 할로젠으로 치환된 시클로알킬 또는 실릴 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 아릴 또는 실릴 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 할로젠으로 치환된 아랄킬 또는 실릴 아랄킬)으로부터 선택되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 5의 보레이트 또는 알루미늄에이트는 하기 화학식 5a 또는 화학식 5b로 표시되는 음이온인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 5a)



(화학식 5b)



상기 화학식 5a, 및 화학식 5b의 식에서,

M 는 보론이나 알루미늄이고;

각각의 R 은 할로젠원소; 할로젠으로 치환되었거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 또는 알케닐; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 선형 또는 가지 달린 트리알킬실록시 또는 탄소수 18 내지 48의 선형 또는 가지 달린 트리아릴실록시가 치환된 탄소수 6내지 40의 아릴; 할로젠으로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl)이다.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 시스템은

- i) 10 족의 전이금속화합물 1 몰;
- ii) 15족 원소를 포함하는 유기 화합물 1 내지 3 몰; 및
- iii) 13족 원소를 포함하는 음이온을 제공할 수 있는 염 1 내지 2 몰

의 조성비로 부가 중합이 실시되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 촉매시스템은 촉매 투입량이 10 족의 전이금속화합물의 촉매 성분 기준으로 단량체 중량대비 1/2500 내지 1/10000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 부가 중합은 극성 용매 하에 실시되는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 용매 투입량이 단량체 부피 대비 0.5 내지 4 배인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,

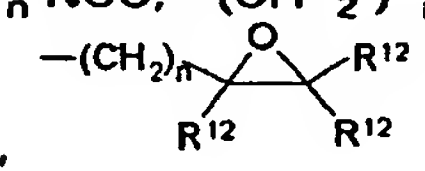
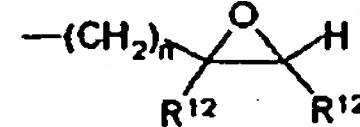
상기 극성 작용기를 함유하는 노보넨계 단량체가 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법:

(화학식 7)

상기 화학식 7의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고,

R⁸, R⁹, R¹⁰, 및 R¹¹ 중 적어도 어느 하나는 -(CH₂)_nC(O)OR¹², -(CH₂)_nOC(O)R¹², -(CH₂)_nOC(O)OR¹², -(CH₂)_nC(O)R¹², -(CH₂)_nOR¹², -(CH₂)_nO-OR¹², -(CH₂)_nC(O)-O-C(O)R¹², -(CH₂)_nC(O)NH₂, -(CH₂)_nC(O)NHR¹², -(CH₂)_nC(O)N(R¹²)₂, -(CH₂)_nNH₂, -(CH₂)_nNHR¹², -(CH₂)_nN(R¹²)₂, -(CH₂)_nOC(O)NH₂, -(CH₂)_nOC(O)NHR¹², -(CH₂)_nOC(O)N(R¹²)₂, -(CH₂)_nC(O)Cl, -(CH₂)_nSR¹², -(CH₂)_nSSR¹², -(CH₂)_nSO₂R¹², -(CH₂)_nSO

$2 R^{12}$, $-(CH_2)_n OSO_2 R^{12}$, $-(CH_2)_n SO_3 R^{12}$, $-(CH_2)_n OSO_3 R^{12}$, $-(CH_2)_n B(R^{12})_2$, $-(CH_2)_n B(OR^{12})_2$, $-(CH_2)_n B(R^{12})(OR^{12})$, $-(CH_2)_n N=C=S$, $-(CH_2)_n NCO$, $-(CH_2)_n N(R^{12})C(=O)R^{12}$, $-(CH_2)_n N(R^{12})C(=O)(OR^{12})$, $-(CH_2)_n CN$, $-(CH_2)_n NO_2$, $-(CH_2)_n$ , $-(CH_2)_n$ , $-(CH_2)_n P(R^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(OR^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(R^{12})(OR^{12})$, $-(CH_2)_n P(=O)(R^{12})_2$, $-(CH_2)_n P(=O)(OR^{12})_2$, 및 $-(CH_2)_n P(=O)(R^{12})(OR^{12})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 작용기이고,

나머지는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이며,

상기 R^8 , R^9 , R^{10} , 및 R^{11} 는 극성 작용기, 수소, 또는 할로젠이 아니면 R^8 과 R^9 또는 R^{10} 과 R^{11} 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R^8 또는 R^9 가 R^{10} 및 R^{11} 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹, 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

상기 극성 작용기에 포함되는 R^{12} 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알케닐 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이다.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체가 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 호모중합체, 서로 다른 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체들의 이원공중합체 또는 삼원공중합체, 또는 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 단량체와 극성 작용기를 포함하지 않는 고리형 올레핀계 단량체의 이원공중합체 또는 삼원공중합체인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서,

상기 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체는 분자량(Mw)이 100,000 내지 1,000,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체의 제조방법.

청구항 13.

제 1 항 기재의 제조방법으로 제조되는 분자량(Mw)이 적어도 100,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체.

청구항 14.

제 1 항 기재의 제조방법으로 제조되는 분자량(Mw)이 적어도 100,000인 극성 작용기를 포함하는 고리형 올레핀계 부가 중합체를 포함하는 광학 이방성 필름.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름이 하기 수학식 1로 표시되는 리타레이션 값(R_{th})이 70 내지 1000 nm인 광학 이방성 필름:

(수학식 1)

$$R_{th} = \Delta(n_y - n_z) \times d$$

상기 수학식 1의 식에서,

n_y 는 파장 550 nm에서 측정되는 면내의 고속 축(fast axis)의 굴절률이고,
 n_z 는 파장 550 nm에서 측정되는 두께 방향의 굴절률이고,
 d 는 필름의 두께이다.

청구항 16.

제 14 항에 있어서,

상기 광학 이방성 필름은 필름의 굴절률이 $n_x \approx n_y < n_z$ 관계(n_x 는 면내의 저속 축(slow axis)의 굴절률이고, n_y 는 고속 축(fast axis)의 굴절률이고, n_z 는 두께 방향의 굴절률)를 만족하는 LCD(Liquid crystal display)용 네가티브 C-플레이트(negative C-plate) 형 광학 보상 필름인 광학 이방성 필름.

도면

